

## Dalla Meccanica alla Termodinamica

**Sommario** Nel capitolo precedente abbiamo esposto degli argomenti a sostegno della possibilità che la Termodinamica non sia in contraddizione con la Meccanica Classica. Il comportamento di tipo termodinamico, in cui un sistema raggiunge uno stato nel quale le osservabili che lo descrivono non dipendono dal tempo, sembra riconducibile al fatto che quelle osservabili siano variabili macroscopiche, ottenute sommando i contributi di un numero enorme di quantità microscopiche. In pratica, in un sistema macroscopico, analogamente a quanto avviene con la legge dei grandi numeri, le osservabili termodinamicamente rilevanti assumono valori approssimativamente costanti nella quasi totalità dello spazio delle fasi in cui il moto si sviluppa. Dal punto di vista della meccanica l'equilibrio termodinamico corrisponde a una situazione in cui le osservabili macroscopiche subiscono variazioni “molto piccole”, tipicamente non rivelabili (quindi, per molti scopi, trascurabili), durante un intervallo di tempo “molto lungo” (e quindi praticamente infinito).

Per uscire dal piano puramente qualitativo e sviluppare una teoria sistematica, riconsideriamo un sistema di  $N$  particelle e, seguendo le idee di L. Boltzmann, in questo capitolo discutiamo l'ipotesi dell'ergodicità, e introduciamo la densità di probabilità microcanonica insieme alla relazione che definisce l'entropia in meccanica statistica.

### 2.1 Ipotesi ergodica e densità microcanonica

Indicando con  $\mathbf{q}_i$  e  $\mathbf{p}_i$ , rispettivamente, il vettore posizione e il vettore impulso della  $i$ -ma particella, lo stato di un sistema di  $N$  particelle è rappresentato, al tempo  $t$ , da un vettore  $\mathbf{X}(t) \equiv (\mathbf{q}_1(t), \dots, \mathbf{q}_N(t), \mathbf{p}_1(t), \dots, \mathbf{p}_N(t))$  in uno spazio di dimensione  $6N$  detto spazio delle fasi. Le osservabili del sistema sono rappresentate da funzioni,  $A(\mathbf{X})$ , definite nello spazio delle fasi. Le particelle sono soggette alle leggi deterministiche della meccanica classica e quindi  $\mathbf{X}(t)$  si evolve in accordo con le equazioni di Hamilton. Se la funzione Hamiltoniana non dipende esplicitamente dal tempo, come assumeremo sempre nel seguito, allora l'energia è una quantità conservata

durante il moto, il quale quindi si sviluppa su una ipersuperficie a energia fissata. Indicando con  $V(\{\mathbf{q}_j\})$  il potenziale di interazione tra le particelle, l'Hamiltoniana ha la forma

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{|\mathbf{p}_i|^2}{2m} + V(\{\mathbf{q}_j\}), \quad (2.1)$$

e le equazioni di evoluzione sono:

$$\begin{aligned} d\mathbf{q}_i/dt &= \partial H / \partial \mathbf{p}_i = \mathbf{p}_i/m \\ d\mathbf{p}_i/dt &= -\partial H / \partial \mathbf{q}_i = -\partial V / \partial \mathbf{q}_i \end{aligned} \quad (2.2)$$

con  $i = 1, \dots, N$ . Supponiamo di misurare un'osservabile del sistema, che si trova in equilibrio termodinamico. È fondamentale notare che la scala dei tempi macroscopici, quelli delle osservazioni sul sistema, è molto più grande della scala dei tempi della dinamica microscopica (2.2), quelli che dettano la rapidità dei cambiamenti a livello molecolare. Ciò significa che un dato sperimentale in pratica è il risultato di un'unica osservazione durante la quale, in realtà, il sistema passa attraverso un grandissimo numero di stati microscopici diversi. Se il dato si riferisce all'osservabile  $A(\mathbf{X})$ , esso va quindi confrontato con una media eseguita lungo l'evoluzione del sistema e calcolata su tempi molto lunghi (dal punto di vista microscopico):

$$\bar{A}(t_0, \mathcal{T}) = \frac{1}{\mathcal{T}} \int_{t_0}^{t_0+\mathcal{T}} A(\mathbf{X}(t)) dt. \quad (2.3)$$

Ad esempio quando misuriamo la pressione con un manometro il risultato che leggiamo sul display è la media su un tempo  $\mathcal{T}$  dell' impulso trasferito nell'unità di tempo su una superficie unitaria, con  $\mathcal{T}$  dipendente dalle caratteristiche dello strumento ma molto maggiore dei tempi molecolari.

Il calcolo della media temporale  $\bar{A}(t_0, \mathcal{T})$  di un' osservabile qualunque richiede, in linea di principio, sia la conoscenza dello stato microscopico del sistema ad un certo istante, sia la determinazione della corrispondente traiettoria nello spazio delle fasi. La richiesta è evidentemente inesaudibile per cui, se  $\bar{A}(t_0, \mathcal{T})$  dipendesse in maniera molto forte dallo stato iniziale del sistema, non si potrebbero fare previsioni utili neppure di tipo statistico, anche trascurando la difficoltà di integrare il sistema (2.2).

L'*ipotesi ergodica* indica una via per superare questo ostacolo. Essa sostanzialmente afferma che ogni ipersuperficie di energia fissata è completamente accessibile a qualunque moto con la data energia; ovvero: una ipersuperficie di energia costante non può essere suddivisa in regioni di misura finita contenenti ognuna moti completi, cioè regioni invarianti per evoluzione temporale (se questa condizione è soddisfatta la ipersuperficie si dice 'metricamente non decomponibile' o 'metricamente transitiva'). Inoltre, per ogni traiettoria il tempo medio di permanenza in una certa regione è proporzionale al volume della regione.

Se le condizioni precedenti, che costituiscono appunto il nucleo dell' ipotesi ergodica, sono soddisfatte, segue che, per  $\mathcal{T}$  sufficientemente grande, la media in (2.3) dipende solo dall'energia del sistema e assume quindi lo stesso valore su tutte

le evoluzioni con uguale energia; inoltre, questo valore comune è calcolabile eseguendo una media di  $A(\mathbf{X})$  in cui tutti (e solamente) gli stati con la fissata energia contribuiscono con uguale peso. Nelle applicazioni, tenendo conto del fatto che l'energia di qualunque sistema è determinata con un'incertezza finita, è comodo considerare nella media tutti gli stati con energia compresa in un intervallo fissato. La densità di probabilità uniforme nella regione con energia fissata a meno di un'incertezza  $\Delta$  definisce la *densità microcanonica*, o *insieme microcanonico*. Indicando tale densità con  $\rho_{mc}(\mathbf{X})$ , e l'elemento di volume dello spazio delle fasi con  $d\mathbf{X} = d\mathbf{q}_1 \cdots d\mathbf{q}_N d\mathbf{p}_1 \cdots d\mathbf{p}_N$  (che, ricordiamo, è invariante nel moto), si ha

$$\rho_{mc}(\mathbf{X}) = \left( \int_{E \leq H(\mathbf{X}) \leq E+\Delta} d\mathbf{X} \right)^{-1} \equiv (\Gamma_{\Delta}(E))^{-1}$$

e l'ipotesi ergodica permette di scrivere:

$$\bar{A} \equiv \lim_{\mathcal{T} \rightarrow \infty} \frac{1}{\mathcal{T}} \int_{t_0}^{t_0+\mathcal{T}} A(\mathbf{X}(t)) dt = \int A(\mathbf{X}) \rho_{mc}(\mathbf{X}) d\mathbf{X} \equiv \langle A \rangle. \quad (2.4)$$

Va sottolineato che la precedente equazione, se valida, ci libera contemporaneamente dalla necessità di determinare uno stato (iniziale) del sistema, di risolvere le equazioni del moto e di effettuare l'integrale nel tempo. La validità, o meno, della (2.4), cioè la possibilità di sostituire la media di un'osservabile qualunque lungo un'evoluzione temporale con una media dell'osservabile nello spazio delle fasi, costituisce il *problema ergodico*. Poiché se un sistema isolato in equilibrio risulta descrivibile mediante l'insieme microcanonico, non è difficile mostrare, per esempio, che un sistema in contatto con un termostato è ben descritto dall'insieme canonico, la dimostrazione della (2.4) può essere ritenuta la legittimazione dinamica dell'introduzione degli insiemi statistici.

## 2.2 Commenti e osservazioni sull'ergodicità

A) – Il problema ergodico nasce, insieme all'ipotesi ergodica, dalle idee di L. Boltzmann sulla meccanica statistica ed è stato in seguito studiato in termini matematici generali soprattutto da J. von Neumann e G. D. Birkhoff.

L'“ipotesi ergodica” originale di Boltzmann era la seguente: la superficie di energia costante è composta di una quantità enorme (ma finita) di celle, che possono essere numerate; durante l'evoluzione temporale una traiettoria passa attraverso tutte le celle; ciò fornisce la possibilità di sostituire una media nel tempo con una media nello spazio delle fasi.

Una interpretazione, dovuta agli Ehrenfest, nel contesto usuale della meccanica classica nello spazio delle fasi continuo, ha riformulato l'ipotesi originale nell'ipotesi che una traiettoria evolvendosi su una superficie di energia costante finisce per visitare tutti i suoi punti.

La (quasi ovvia) impossibilità per una singola traiettoria di visitare ogni punto di una (iper)superficie ha poi condotto gli Ehrenfest alla formulazione della cosiddet-

ta “ipotesi quasi ergodica”, secondo la quale ogni evoluzione su una superficie di energia assegnata copre densamente la superficie stessa, con esclusione, al più, di un insieme di punti iniziali di misura nulla.

La moderna teoria ergodica può essere considerata una branca della teoria della misura e dell'integrazione, con obiettivi che vanno ben al di là del problema originale formulato da Boltzmann nel contesto della meccanica statistica. Il problema ergodico adesso può essere posto nei termini seguenti. Si considera un sistema dinamico, cioè una legge di evoluzione deterministica in uno spazio delle fasi  $\Omega$

$$\mathbf{X}(0) \rightarrow \mathbf{X}(t) = U^t \mathbf{X}(0) \quad (2.5)$$

e una misura  $d\mu(\mathbf{X})$  invariante sotto l'evoluzione data da  $U^t$ , i.e.  $d\mu(\mathbf{X}) = d\mu(U^{-t}\mathbf{X})$ . Per esempio, nel caso di un sistema meccanico Hamiltoniano,  $\Omega$  è lo spazio delle fasi descritto dalle variabili canoniche,  $U^t$  è un operatore che dipende da  $H$  e la legge (2.5) è un modo compatto di indicare le soluzioni delle equazioni di Hamilton (2.2), infine si avrebbe  $d\mu(\mathbf{X}) = \rho_{mc}(\mathbf{X}) d\mathbf{X}$ . Il sistema dinamico  $(\Omega, U^t, d\mu(\mathbf{X}))$  si dice ergodico, rispetto alla misura  $d\mu(\mathbf{X})$ , se, per ogni funzione integrabile  $A(\mathbf{X})$  e per quasi tutte (rispetto a  $\mu$ ) le condizioni iniziali  $\mathbf{X}(t_0)$ , si ha:

$$\bar{A} \equiv \lim_{\mathcal{T} \rightarrow \infty} \frac{1}{\mathcal{T}} \int_{t_0}^{t_0 + \mathcal{T}} A(\mathbf{X}(t)) dt = \int A(\mathbf{X}) d\mu(\mathbf{X}) \equiv \langle A \rangle, \quad (2.6)$$

dove  $\mathbf{X}(t) = U^{t-t_0} \mathbf{X}(t_0)$ . La domanda che ci si pone è quindi sotto quali condizioni un sistema dinamico risulti ergodico. Il problema è stato affrontato da G. D. Birkhoff che ha dimostrato i seguenti teoremi. Posto  $t_0 = 0$  e  $\mathbf{X}(0) = \mathbf{X}_0$ ,

**Theorem 2.1.** *Per quasi tutte le condizioni iniziali  $\mathbf{X}_0$  la media su tempo infinito*

$$\bar{A}(\mathbf{X}_0) \equiv \lim_{\mathcal{T} \rightarrow \infty} \frac{1}{\mathcal{T}} \int_0^{\mathcal{T}} A(U^t \mathbf{X}_0) dt \quad (2.7)$$

*esiste e il limite non dipende dalla scelta del punto iniziale su una data traiettoria.*

**Theorem 2.2.** *Una condizione necessaria e sufficiente perché un sistema sia ergodico, cioè la media temporale  $\bar{A}(\mathbf{X}_0)$  non dipenda dalla condizione iniziale (per quasi ogni  $\mathbf{X}_0$ ), è che lo spazio delle fasi  $\Omega$  sia metricamente indecomponibile (o metricamente transitivo). Quest'ultima proprietà significa che  $\Omega$  non può essere suddiviso in due parti, ognuna di misura positiva, che siano invarianti rispetto alla dinamica  $U^t$ .*

Il teorema 2.1 è abbastanza generale e, almeno dal punto di vista della fisica, non molto stringente, infatti assicura che la media nel tempo  $\bar{A}(\mathbf{X}_0)$  esiste, ma non garantisce la sua indipendenza dalle condizioni iniziali, al variare della traiettoria. Il risultato 2.2 è più interessante ma praticamente poco conclusivo per la meccanica statistica, dato che, in generale, non è possibile decidere se un dato sistema è metricamente indecomponibile. In pratica il teorema 2.2 si limita a spostare il problema.

*B)* – In realtà, per un sistema macroscopico il problema dell'ergodicità, oltre che di difficile soluzione, potrebbe essere sostanzialmente irrilevante nel contesto della meccanica statistica. A causa del grande numero di particelle, e quindi dell'enormità delle regioni di spazio delle fasi coinvolte, i tempi  $\mathcal{T}$  necessari perché le due medie nell'eq. (2.4) risultino confrontabili (ammesso che siano uguali), possono diventare molto più grandi dell'età dell'Universo, *nel caso di osservabili qualunque*. In questa situazione  $\mathcal{T}$  non avrebbe nessun interesse fisico, e ugualmente la relazione (2.4). Una questione importante è quindi quanto deve essere grande  $\mathcal{T}$  affinché  $\bar{A}(t_0, \mathcal{T})$  risulti vicino a  $\langle A \rangle$ . Ci si aspetta che la risposta a questa domanda, in generale, possa dipendere sia dall'osservabile  $A$  che dal numero di particelle  $N$ . Come esempio si consideri la funzione

$$A_G(\mathbf{X}) = \begin{cases} 1 & \text{se } \mathbf{X} \in G \\ 0 & \text{altrimenti} \end{cases} \quad (2.8)$$

dove  $G$  è una regione contenuta nello spazio delle fasi accessibile a un sistema con una certa energia.  $A_G(\mathbf{X})$  segnala la presenza del vettore di stato del sistema in  $G$ ; la sua media microcanonica è:

$$\langle A_G \rangle = \int_{E \leq H(\mathbf{X}) \leq E+\Delta} d\mathbf{X} \frac{A_G(\mathbf{X})}{\Gamma_\Delta(E)} = \frac{\Gamma(G)}{\Gamma_\Delta(E)}, \quad (2.9)$$

dove  $\Gamma(G)$  indica il volume della regione  $G$ . Si noti che, per definizione di microcanonico, il volume relativo  $\Gamma(G)/\Gamma_\Delta(E)$  è anche  $P(G)$ , la probabilità di trovare il sistema in  $G$ . La quantità  $\bar{A}_G(\mathcal{T})$  è, in questo caso, la frazione di tempo che la traiettoria  $\mathbf{X}(t)$  passa in  $G$  durante l'intervallo  $[0, \mathcal{T}]$ . Perché  $\bar{A}_G(\mathcal{T})$  dia una stima credibile di  $\Gamma(G)/\Gamma_\Delta(E)$  la traiettoria deve aver esplorato una buona parte del volume  $\Gamma_\Delta(E)$ . Se (in accordo con l'ipotesi ergodica) escludiamo che ci siano regioni preferite, il segnale che una "buona esplorazione" è stata compiuta è dato dal ritorno nella regione  $G$ , da cui possiamo assumere che il sistema sia partito. Una stima di  $\mathcal{T}_{eq}$ , tempo necessario per avere un buon accordo tra  $\bar{A}_G(\mathcal{T})$  e  $\langle A_G \rangle$ , può quindi fornirla  $\langle \mathcal{T}_G \rangle$ , il tempo medio di ricorrenza in  $G$ . Possiamo farci un'idea su  $\langle \mathcal{T}_G \rangle$  nel modo seguente.

Utilizzando il lemma di Kac<sup>1</sup> (vedi Appendice H), possiamo scrivere che il tempo medio di ricorrenza in  $G$ ,  $\langle \mathcal{T}_G \rangle$ , è dato da  $\tau/P(G)$ :

$$\langle \mathcal{T}_G \rangle = \tau \frac{\Gamma_\Delta(E)}{\Gamma(G)}, \quad (2.10)$$

dove  $\tau$  indica l'intervallo di tempo tra le osservazioni fatte sul sistema. Se si indica con  $\mu_n$ , la proiezione di  $G$  sullo spazio a 6 dimensioni generato dalle variabili

---

<sup>1</sup> In questo caso il lemma va usato con cautela: per ipotesi, lo spazio delle fasi accessibile contiene energie diverse ed è quindi costituito da molte regioni invarianti, su ognuna delle quali si può applicare il lemma. Si può però pensare a una media dei tempi di ricorrenza medi.

$(\mathbf{q}_n, \mathbf{p}_n)$  descriventi la  $n$ -ma particella, si ha

$$\Gamma(G) = \prod_{n=1}^N \mu_n. \quad (2.11)$$

Consideriamo un gas contenuto in un recipiente di volume  $V$  e poniamo  $\mu_n = \varepsilon^3$  ( $\varepsilon$  ha le dimensioni di una azione e a ogni coppia di variabili canoniche è associato un fattore  $\varepsilon$ ). Si ha quindi

$$\Gamma(G) = (\varepsilon)^{3N}. \quad (2.12)$$

Nell'approssimazione di gas ideale, in cui l'energia è tutta cinetica, il calcolo di  $\Gamma_\Delta(E)$  si riduce al calcolo del volume di una sfera in  $3N$  dimensioni<sup>2</sup>, (dimensione dello spazio degli impulsi) e all'applicazione dell'approssimazione di Stirling<sup>3</sup> per i fattoriali. Il risultato è

$$\Gamma_\Delta(E) \cong \frac{\Delta}{E} \sqrt{\frac{3N}{4\pi}} \left( V \left( \frac{4}{3} \pi m \varepsilon \frac{E}{N} \right)^{3/2} \right)^N. \quad (2.13)$$

Una prima osservazione da fare è che il fattore davanti all'esponenziale in  $N$  è irrilevante: il suo contributo, che si può riscrivere in forma esponenziale come  $\exp[\ln(\Delta/E) \sqrt{3N/4\pi}]$ , porta una correzione di  $O(\ln N)$  al termine dominante con esponente  $N = O(10^{24})$ .

La seconda osservazione è che il volume accessibile al gas (la parte importante, escludendo la correzione che abbiamo visto essere trascurabile) può essere pensato come il prodotto, su tutte le particelle, dello spazio delle fasi disponibile a ognuna di esse. Se indichiamo con  $e_1 = E/N$  l'energia per particella e calcoliamo il volume di spazio degli impulsi  $V_p$  accessibile alla singola particella (quello con energia fino a  $e_1$ ), otteniamo  $V_p = (2me_1)^{3/2} (4\pi/3)$ . La (2.13) diventa

$$\Gamma_\Delta(E) \cong \left( \sqrt{\frac{e^3 \pi}{6}} V V_p \right)^N. \quad (2.14)$$

Tornando alla (2.10) si ha:

$$\langle \mathcal{T}_G \rangle \cong \tau \left( \sqrt{\frac{e^3 \pi}{6}} \left( \frac{V V_p}{\varepsilon^3} \right) \right)^N; \quad (2.15)$$

vediamo quindi che il tempo di ricorrenza dipende dal rapporto tra il volume dello spazio delle fasi disponibile per ogni particella (dettato dalle condizioni esterne,  $V$  ed  $E/N$ ) e il volume dello spazio delle fasi su cui si fissa l'attenzione (determinato da  $G$ ). Ma, in realtà, il fattore  $N$  a esponente fa sì che la dipendenza di  $\langle \mathcal{T}_G \rangle$  dal rapporto

<sup>2</sup> Il volume di una sfera di raggio  $R$  in  $d$  dimensioni è  $\text{Vol}_d(R) = \pi^{d/2} R^d / \Gamma(\frac{d}{2} + 1)$ , dove  $\Gamma(x) = \int_0^\infty t^{x-1} e^{-t} dt$  indica la funzione Gamma di Eulero.

<sup>3</sup>  $\Gamma(x) \cong \sqrt{2\pi} x^{x-(1/2)} e^{-x}$ .

sia estremamente debole:  $\langle \mathcal{T}_G \rangle$  è enormemente grande, praticamente per ogni  $\varepsilon$ ; solamente nel caso  $\varepsilon^3 \cong V V_p$  si può avere un tempo di ricorrenza non astronomico, ma questo significa che la regione che stiamo guardando è praticamente tutta quella accessibile:  $\Gamma(G) \cong \Gamma_\Delta(E)$ .

Nel caso di una generica osservabile  $A(\mathbf{X})$  di un sistema macroscopico, per la quale le medie nel tempo e nello spazio delle fasi sono intercambiabili solo dopo un buon campionamento della regione accessibile, i tempi di ricorrenza enormi rendono praticamente inutilizzabile l'eq. (2.4). D'altra parte le considerazioni sui tempi di ritorno sono anche alla base della risposta data originariamente da Boltzmann alle critiche sulla validità del suo teorema  $H$ . Infatti, a causa dell'enorme numero di particelle presenti, in un sistema macroscopico anche il tempo di ricorrenza di uno stato di non equilibrio è inimmaginabilmente grande. Per esempio, Boltzmann stimò che, in una sfera di aria di raggio 1 cm alla temperatura di 300 K e a pressione standard, per ritornare a uno stato in cui la concentrazione delle molecole differisca dal valore medio per l'1% il tempo di attesa è  $10^{10^{14}}$  secondi !!

I tempi esponenzialmente grandi (in  $N$ ), che appaiono in questi due esempi, hanno la loro comune origine nella piccolezza (esponenziale) dei volumi relativi delle regioni coinvolte: quello dove  $A(\mathbf{X})$  è differente da zero e quello dove lo stato del sistema è leggermente fuori equilibrio. Tuttavia questi tempi lunghi ci danno due informazioni molto differenti. Nel primo caso un tempo così grande non è positivo, perché qualifica come praticamente inutile l'eq. (2.4). Nel secondo caso un tempo così lungo è benvenuto, perché permette di introdurre la nozione di equilibrio di un sistema macroscopico in meccanica statistica.

C) – A questo punto è necessario ritornare sulle considerazioni fatte nel primo capitolo e sottolineare nuovamente che le osservabili rilevanti per la termodinamica, quelle con le quali sono caratterizzati gli stati di equilibrio, non sono funzioni generiche. Sono poche e soprattutto di un tipo particolare, cosicché la questione fisicamente interessante è se i tempi per raggiungere l'equilibrio (cioè l'uguaglianza delle medie nel tempo e nello spazio delle fasi) possano essere corti abbastanza per queste funzioni termodinamicamente interessanti. In effetti il recupero della (2.4) è possibile basandosi sulle seguenti considerazioni:

- a) nei sistemi termodinamici il numero di costituenti microscopici è molto grande;
- b) la questione interessante per la meccanica statistica è la validità della (2.4) non per osservabili generiche, bensì per le poche grandezze rilevanti nella termodinamica (per esempio, l'energia cinetica, la pressione, la densità) che hanno una struttura particolare, cioè sono esprimibili, esattamente o con buona approssimazione, come somma di contributi separati dovuti ai costituenti microscopici;
- c) è accettabile che l'equazione (2.4) possa non valere per condizioni iniziali contenute in regioni di misura complessivamente piccola (tendente a zero se  $N \rightarrow \infty$ );
- d) è accettabile che l'equazione (2.4) non sia vera esattamente ma solo approssimativamente, cioè

$$|\bar{A} - \langle A \rangle| < \varepsilon$$

con  $\varepsilon$  tendente a zero per  $N \rightarrow \infty$ .

A proposito del punto *b*), notiamo che la funzione definita in (2.8) può essere scritta anche:

$$A(\mathbf{X}) = \prod_n \chi_{\mu_n}(\mathbf{q}_n, \mathbf{p}_n),$$

dove  $\chi_{\mu_n}(\mathbf{q}_n, \mathbf{p}_n)$  è la funzione caratteristica del sottoinsieme  $\mu_n$ , ovvero  $\chi_{\mu_n}(\mathbf{q}_n, \mathbf{p}_n) = 1$  se  $(\mathbf{q}_n, \mathbf{p}_n) \in \mu_n$  e  $\chi_{\mu_n}(\mathbf{q}_n, \mathbf{p}_n) = 0$  altrimenti. Questo rende evidente che una tale funzione non è di tipo additivo, ma moltiplicativo, cioè non rientra nella classe delle funzioni interessanti.

Tenendo conto di queste richieste fisiche, matematicamente meno vincolanti, si può pensare di ottenere risultati interessanti, anche se non così generali come i teoremi di Birkhoff, i quali valgono per sistemi dinamici generici, anche di bassa dimensionalità, per osservabili non specifiche, e per quasi tutte le condizioni iniziali.

Come esempio di conclusioni che si possono trarre da questa impostazione del problema, riportiamo i seguenti risultati, dovuti a A. J. Khinchin, che riguardano un gas ideale.

*D)* – Si consideri un sistema con Hamiltoniana separabile:

$$H = \sum_{n=1}^N H_n(\mathbf{q}_n, \mathbf{p}_n) \quad (2.16)$$

e una classe speciale di osservabili (dette *funzioni somma*) che sono esprimibili come somma di  $N$  componenti, dipendenti ognuna dalle variabili di una sola particella, cioè della forma

$$f(\mathbf{X}) = \sum_{n=1}^N f_n(\mathbf{q}_n, \mathbf{p}_n) \quad (2.17)$$

dove  $f_n = O(1)$ , e nel caso più semplice e frequente le componenti  $f_n$  sono tutte uguali. Esempi importanti di funzioni somma sono dati dalla pressione, l'energia cinetica, l'energia totale e la funzione di distribuzione di singola particella. Si noti che il cambiamento in una singola  $f_n$ , di  $O(1)$ , produce una variazione relativa  $O(1/N)$  in  $f(\mathbf{X})$ : le funzioni somma sono “buone” funzioni macroscopiche, poiché non sono tanto sensibili ai dettagli microscopici.

Dato che l'Hamiltoniana è separabile si ha:

$$\langle f \rangle = O(N) \quad \text{e} \quad \sigma^2 = \langle (f - \langle f \rangle)^2 \rangle = O(N). \quad (2.18)$$

Si ricordi che  $\langle \rangle$  indica la media sull'insieme microcanonico (stiamo considerando un sistema con energia assegnata). Considerando la media nel tempo  $\bar{f}(\mathbf{X})$  di un'osservabile  $f$ , lungo una traiettoria che parte da  $\mathbf{X}$ , sotto ipotesi abbastanza generali (e senza invocare la transitività metrica, che entra invece nell'ipotesi ergodica) si ha, usando la disuguaglianza di Markov:

$$\text{Prob}(|\bar{f} - \langle f \rangle| > a) < \frac{4}{a} \langle |f - \langle f \rangle| \rangle < \frac{4}{a} \sigma, \quad (2.19)$$



dove l'ultima disuguaglianza è dovuta alla relazione (disuguaglianza di Lyapunov o di Schwartz)

$$\langle |f - \langle f \rangle| \rangle \leq \langle (f - \langle f \rangle)^2 \rangle^{1/2}.$$

La disuguaglianza (2.19) implica

$$\text{Prob} \left( \left| \frac{\bar{f}}{\langle f \rangle} - 1 \right| > \frac{a}{|\langle f \rangle|} \right) < \frac{4}{a} \sigma. \quad (2.20)$$

Se si sceglie  $a = \sigma^{3/2}$  e si tiene conto della (2.18) si può scrivere

$$\text{Prob} \left( \left| \frac{\bar{f}}{\langle f \rangle} - 1 \right| > \frac{K_1}{N^{1/4}} \right) < \frac{K_2}{N^{1/4}} \quad (2.21)$$

dove  $K_1$  e  $K_2$  sono costanti  $O(1)$ . Si ha quindi che, per la classe delle funzioni somma l'insieme dei punti iniziali per i quali la media nel tempo differisce da quella nello spazio delle fasi più di una certa quantità, *che va a zero per  $N \rightarrow \infty$* , costituisce una frazione dei punti con energia data che va a zero per  $N \rightarrow \infty$ . Sostanzialmente, in questo limite e per questa classe di funzioni la (2.4) è vera (tranne che in una zona dello spazio delle fasi, che è sempre più piccola all'aumentare di  $N$ ) e questo indipendentemente dai dettagli della dinamica.

Spostando l'attenzione dalla ergodicità come proprietà del sistema, alla ergodicità come proprietà delle osservabili, si trova che, nei casi che interessano, è possibile sostituire una media temporale con la media microcanonica. Ciò però lascia ancora aperto il problema fondamentale dei tempi necessari per raggiungere l'equilibrio. Anche su questo punto si possono usare le assunzioni (2.16 - 2.17) e la (2.18) per mostrare che:

$$\text{Prob} \left( \left| \frac{f}{\langle f \rangle} - 1 \right| > \frac{K_3}{N^{1/4}} \right) < \frac{K_4}{N^{1/4}} \quad (2.22)$$

ovvero: le osservabili fisicamente rilevanti sono auto-medianti, cioè per grandi valori di  $N$ , le osservabili di questo tipo sono soggette alla legge dei grandi numeri e, su una ipersuperficie di data energia, assumono un valore pressoché costante (macroscopicamente), tranne che in regioni di misura complessiva molto piccola.

La relazione (2.22) è importante per due motivi. Da una parte assegna alla quantità  $\langle f \rangle$  il ruolo di rappresentare il valore quasi costante (macroscopicamente) dell'osservabile  $f(\mathbf{X})$ , dandole un significato fisico indipendentemente da ogni media nel tempo. Dall'altra, poichè in queste condizioni è ragionevole supporre che il risultato di una media temporale non dipenda molto da  $\mathcal{T}$  né, generalmente, dallo stato di partenza, suggerisce che la relazione (2.4) possa valere anche per 'piccoli'  $\mathcal{T}$ , e cioè abbia interesse fisico, consentendo di collegare  $\langle f \rangle$  a una misura di  $f$  su tempi finiti. Questi risultati confermano con adeguato rigore le considerazioni, per lo più qualitative, fatte nel primo capitolo. Assumeremo quindi che la media sulla distribuzione microcanonica fornisca i valori corretti delle osservabili termodinamiche che si misurano sul sistema in equilibrio.

Si può ritenere che l'essenza di questi risultati sia che la meccanica statistica basata sugli insiemi funziona indipendentemente dalla validità dell'ergodicità (in senso strettamente matematico). In effetti questo era anche il punto di vista di Boltzmann stesso.

*E)* – L'aspetto debole, dal punto di vista fisico, dell'approccio alla Khinchin riguarda l'assunzione di non interazione, eq. (2.16), in quanto un requisito essenziale per un comportamento termodinamico è la possibilità di scambiare energia tra particelle. Naturalmente a Khinchin il problema era presente essendo chiaro anche che una vera Hamiltoniana può essere al più solo approssimativamente separabile. L'idea di fondo è che l'interazione tra le particelle contribuisce molto poco nel calcolo delle grandezze macroscopiche all'equilibrio e che, nella maggior parte dei calcoli in meccanica statistica, questi termini possono essere trascurati.

La poco desiderabile restrizione sulla struttura separabile dell'Hamiltoniana, può essere superata. Mazur e van der Linden studiando sistemi di particelle interagenti tramite potenziali a corto raggio d'azione, hanno mostrato che il punto di vista di Khinchin sull'importanza dell'interazione tra particelle è essenzialmente corretto. Lasciando da parte gli aspetti tecnici del lavoro, l'interpretazione fisica del risultato è che, a causa della corta portata dell'interazione, un sistema di molte particelle si comporta come se fosse costituito da un grande numero di componenti non interagenti. Come scrivono Mazur e van der Linden: *One might think of subsystems consisting of large numbers of particles; the interaction between these subsystems is then a surface effect and very small compared to the energy content of the subsystems themselves.* I loro calcoli mostrano che *the energies of these subsystems behave as almost independent random variables, so that a central limit theorem still applies.* È anche interessante notare che il risultato ottenuto dai due autori è valido a esclusione, al più, di un numero finito di temperature, alle quali il sistema può subire una transizione di fase.

*F)* – È utile sottolineare due aspetti:

- nei risultati sopra esposti, oltre alla condizione che la portata dell'interazione sia limitata, la dinamica non ha un ruolo molto importante: per le osservabili interessanti, l'esistenza di buone proprietà statistiche su ogni superficie di energia assegnata, non dipende dai dettagli della dinamica, ma è legata al fatto che  $N \gg 1$ . Questo aiuta anche a capire perché normalmente si trascurino gli altri integrali del moto, che esistono in ogni sistema Hamiltoniano;
- il fatto che le osservabili interessanti abbiano valore (macroscopicamente) quasi costante *sulla maggior parte* della ipersuperficie di energia assegnata, ma *non su tutta*, conferma la descrizione qualitativa esposta nella Sezione 1.4 (vedi Fig.1.2) e permette l'esistenza degli stati di non equilibrio in questo quadro concettuale. Il passo successivo, per dare sostanza all'idea di equilibrio e perché il quadro risulti coerente, sarà mostrare che, partendo da uno di questi stati di non equilibrio, la dinamica Hamiltoniana fa evolvere il sistema nella "direzione giusta" (equazione di Boltzmann, vedi capitolo 4).

## 2.3 L'entropia

Abbiamo introdotto l'insieme microcanonico per descrivere l'equilibrio di un sistema isolato; immaginiamo, ad esempio, che il sistema sia un gas il cui stato termodinamico è determinato dal valore dell'energia ( $E$ ) e, poniamo, dal volume ( $V$ ) e dal numero di particelle ( $N$ ). Per stabilire un legame tra descrizione statistica e termodinamica, è allora utile identificare, tra tutti i potenziali termodinamici, l'entropia ( $S$ ), perché avendo la sua espressione in funzione di  $E, V, N$ , che sono le variabili naturali di  $S$ , possiamo poi ricavare in modo abbastanza diretto la termodinamica del sistema.

Il legame cercato è quello stabilito da Boltzmann

$$S(E, V, N) = k_B \ln W(E, V, N), \quad (2.23)$$

dove  $W(E, V, N)$  indica la molteplicità di stati microscopici corrispondenti allo stato di equilibrio dato. Poiché in meccanica classica gli stati dinamici costituiscono un insieme continuo, la loro molteplicità deve necessariamente esprimersi attraverso i volumi nello spazio delle fasi; quindi la definizione di entropia in meccanica statistica si trova anche scritta

$$S(E, V, N) = k_B \ln \left[ \frac{\Gamma_\Delta(E, V, N)}{z^{3N}} \right], \quad (2.24)$$

dove  $z$  ha le dimensioni fisiche di un'azione e  $z^{3N}$  dà il volume di una cella elementare di riferimento nello spazio delle fasi; questo permette di "contare" le configurazioni microscopiche. Si possono dare due argomenti per motivare tale corrispondenza.

**1** – In termodinamica l'entropia di un gas ideale monoatomico si scrive:

$$S(E, V, N) = N k_B \ln \left[ \left( \frac{V}{N} \right) \left( \frac{E}{N} \right)^{3/2} + s_0 \right], \quad (2.25)$$

come è richiesto dall'equazione di stato dei gas perfetti e dall'additività di  $S$ .

La costante  $s_0$  nella (2.25) può essere determinata invocando la terza legge (*teorema di Nernst*), ponendo quindi pari a zero l'entropia del sistema a  $T = 0$ . Nel 1912 O. Sackur e H. Tetrode, utilizzando i dati sperimentali sul mercurio nelle fasi solida, liquida e gassosa, arrivarono indipendentemente al risultato

$$S(E, V, N) = N k_B \left[ \ln \left( \frac{V}{N} \right) \left( \frac{E}{N} \right)^{3/2} + \frac{5}{2} + \frac{3}{2} \ln \frac{4\pi m}{3h^2} \right]; \quad (2.26)$$

la (2.26), nota come equazione di Sackur-Tetrode, verifica i dati sperimentali se la costante  $h$  che vi compare ha il valore della costante di Planck. Essa si può riscrivere

come:

$$S(E, V, N) = N k_B \ln \left[ (V) \left( \frac{4}{3} \pi e m \frac{E}{N} \right)^{3/2} \frac{1}{h^3} \right] - N k_B \ln \frac{N}{e}. \quad (2.27)$$

Usando l'approssimazione di Stirling,  $\ln N! = N \ln(N/e) + O(\ln N) \cong N \ln(N/e)$ , si ha quindi

$$S(E, V, N) = k_B \ln \frac{\left[ V \left( \frac{4}{3} \pi e m \frac{E}{N} \right)^{3/2} \right]^N}{h^{3N} N!}, \quad (2.28)$$

ovvero, dalle (2.13) e (2.14),

$$S(E, V, N) = k_B \ln \frac{\Gamma_{\Delta}(E, V, N)}{h^{3N} N!} = k_B \ln \left( e \sqrt{\frac{e^3 \pi}{6}} \frac{(V/N) V_p}{h^3} \right)^N, \quad (2.29)$$

dove, ricordiamo,  $V_p = (2mE/N)^{3/2} (4\pi/3)$  è il volume di spazio degli impulsi accessibile a una singola particella con energia fino a  $E/N$ . Per un gas ideale, l'entropia risulta quindi proporzionale al logaritmo della molteplicità dello stato di equilibrio, se questa è calcolata dividendo il volume occupato nello spazio delle fasi,  $\Gamma_{\Delta}$ , per un volume di riferimento pari a  $h^{3N}$  (cioè nella (2.24)  $z$  è la costante di Planck), e ancora per  $N!$ . Sia la presenza di  $h^{3N}$  che quella di  $N!$  si possono giustificare con considerazioni di meccanica quantistica. Essendo il prodotto delle indeterminazioni sulla misura simultanea di ogni coppia di variabili coniugate (posizione e impulso) limitato inferiormente da una quantità  $O(h)$ ,  $h^{3N}$  rappresenta la massima precisione con cui può essere determinato uno stato dinamico di  $N$  particelle: lo spazio delle fasi all'interno del volumetto  $h^{3N}$  rappresenta un unico stato. Ma il principio di indeterminazione rende anche fisicamente indistinguibili particelle identiche, per cui all'interno del volume  $\Gamma_{\Delta}$  gli stati ottenuti permutando le  $N$  particelle non sono stati diversi: la divisione per  $N!$  determina il conteggio corretto degli stati fisici. La seconda uguaglianza della (2.29) mostra che la molteplicità dello stato di equilibrio

$$W(E, V, N) = \left( e \sqrt{\frac{e^3 \pi}{6}} \frac{(V/N) V_p}{h^3} \right)^N, \quad (2.30)$$

analogamente a quanto vale per  $\Gamma_{\Delta}$ , è il prodotto su tutte le particelle del numero di stati disponibili per la singola particella, dove uno stato di singola particella occupa il volume  $h^3$  e lo spazio reale disponibile non è  $V$  ma  $V/N$ , questo a causa della indistinguibilità.

**2** – La prima equazione della (2.29) mostra che, per un sistema con numero fissato di particelle, le variazioni di entropia si possono ottenere anche dalla definizione (2.24) nella forma  $S = k_B \ln \Gamma_{\Delta} + \text{costante}$ .

L'idea che l'entropia sia collegata ai volumi nello spazio delle fasi ha la sua origine nel *Teorema di Helmholtz* e risale ai tentativi iniziali di far discendere “esattamente” la termodinamica dalla meccanica. Abbiamo visto che questo non è possibile in linea di principio, e che invece la termodinamica consegue “praticamente” dalla meccanica, in quanto le sue leggi descrivono comportamenti veri nella quasi totalità dei casi. Tuttavia il collegamento suggerito dal teorema si è rivelato fondamentale nello sviluppo della teoria, grazie alla generalizzazione fattane da Boltzmann.

L'argomento, poco noto anche ai cultori di storia della fisica, è stato riconsiderato recentemente da Gallavotti e discusso in termini molto chiari (accessibile a studenti) da Campisi e Kobe.

Ricordiamo che per un sistema con numero fissato di particelle, il cui stato termodinamico è individuato da 2 variabili,  $E$  e  $V$  (per esempio, un gas contenuto in un volume  $V$ ), per il secondo principio della termodinamica si ha

$$dS = \frac{dE + PdV}{T} = \text{differenziale esatto.} \quad (2.31)$$

Consideriamo un sistema meccanico unidimensionale con Hamiltoniana

$$H(q, p, \tilde{V}) = \frac{p^2}{2m} + \phi(q, \tilde{V}) \quad (2.32)$$

dove  $\tilde{V}$  è un parametro di controllo che può essere fatto variare, si pensi, per esempio, a un pendolo di lunghezza  $\tilde{V}$ . Assumiamo che il potenziale  $\phi(q, \tilde{V})$  diverga per  $|q| \rightarrow \infty$ , di modo che per ogni valore di  $E$  e  $\tilde{V}$  il moto risulta periodico; indichiamo con  $\tau(E, \tilde{V})$  il periodo, con  $q_-(E, \tilde{V})$  e  $q_+(E, \tilde{V})$  il valore minimo e massimo della  $q$ .

Possiamo calcolare le medie su un ciclo delle seguenti grandezze meccaniche

$$\frac{1}{\tau(E, \tilde{V})} \int_0^\tau \frac{p^2(t)}{2m} dt \equiv \left\langle \frac{p^2}{2m} \right\rangle_t, \quad (2.33)$$

$$\frac{1}{\tau(E, \tilde{V})} \int_0^\tau \frac{\partial \phi(q, \tilde{V})}{\partial \tilde{V}} dt \equiv \left\langle \frac{\partial \phi(q, \tilde{V})}{\partial \tilde{V}} \right\rangle_t, \quad (2.34)$$

e definire le 2 quantità  $\tilde{T}(E, \tilde{V})$  e  $\tilde{P}(E, \tilde{V})$ , tramite le relazioni

$$\frac{1}{2} k_B \tilde{T} = \left\langle \frac{p^2}{2m} \right\rangle_t, \quad \tilde{P} = - \left\langle \frac{\partial \phi(q, \tilde{V})}{\partial \tilde{V}} \right\rangle_t, \quad (2.35)$$

dalle quali risulta evidente che, in questo contesto puramente meccanico,  $\tilde{T}$ ,  $\tilde{P}$  e  $\tilde{V}$  vogliono rappresentare temperatura, pressione e volume termodinamici. Si ha il

**Teorema di Helmholtz:** *per la funzione*

$$\tilde{S}(E, \tilde{V}) = k_B \ln 2 \int_{q_-(E, \tilde{V})}^{q_+(E, \tilde{V})} \sqrt{2m[E - \phi(q, \tilde{V})]} dq = k_B \ln \oint p(q) dq \quad (2.36)$$

*valgono le seguenti uguaglianze*

$$\frac{\partial \tilde{S}}{\partial E} = \frac{1}{\tilde{T}}, \quad \frac{\partial \tilde{S}}{\partial \tilde{V}} = \frac{\tilde{P}}{\tilde{T}}. \quad (2.37)$$

La dimostrazione non è difficile; il lettore interessato può trovare i dettagli nell'articolo di Campisi e Kobe.

Il teorema di Helmholtz implica, risultato decisamente non banale, che esiste un analogo meccanico del secondo principio della termodinamica. L'espressione

$$\frac{dE + \tilde{P}d\tilde{V}}{\tilde{T}} \quad (2.38)$$

dove  $\tilde{T}$  e  $\tilde{P}$  sono espresse in termini di medie temporali di quantità meccaniche, è un differenziale esatto, per cui, nell'analogia meccanica, la funzione  $\tilde{S}(E, \tilde{V})$  ha il ruolo di entropia.

Come è chiaro dalla (2.36),  $\tilde{S}(E, \tilde{V})$  è proporzionale al logaritmo dell'area dello spazio delle fasi (bidimensionale, in questo caso) racchiusa dall'orbita di energia  $E$  e parametro  $\tilde{V}$ ; essa quindi può essere scritta nella forma usuale

$$\tilde{S}(E, \tilde{V}) = k_B \ln \int_{H(q, p, \tilde{V}) < E} dp dq. \quad (2.39)$$

La peculiarità del caso unidimensionale è la sua ergodicità: dato  $\tilde{V}$ , ad ogni energia  $E$  è associato un unico ciclo, si possono definire univocamente  $\tilde{T}, \tilde{P}, \tilde{S}$  come funzioni di  $E$  e  $\tilde{V}$  e le medie nel tempo sono equivalenti a medie nello spazio delle fasi (sul ciclo). La dimostrazione è abbastanza semplice: data un'osservabile  $f(p, q)$  il suo valor medio (microcanonico) sulla curva  $H(p, q) = E$  si può scrivere

$$\langle f \rangle_E = \frac{\int dp dq f(p, q) \delta(p^2/2m + \phi(q) - E)}{\int dp dq \delta(p^2/2m + \phi(q) - E)}. \quad (2.40)$$

Considerando la  $\delta(p^2/2m + \phi(q) - E)$  come funzione di  $p$  e ricordando la proprietà

$$\delta(g(x)) = \sum_i \frac{\delta(x - x_i)}{|g'(x_i)|}, \quad (2.41)$$

dove la somma è fatta sulle radici dell'equazione  $g(x) = 0$ , si ha

$$\delta(p^2/2m + \phi(q) - E) = \frac{\delta(p - p_+)}{p_+/m} + \frac{\delta(p - p_-)}{|p_-/m|}, \quad (2.42)$$

con  $p_{\pm} = \pm \sqrt{2m(E - \phi(q))} = p_{\pm}(q)$ . Si ha quindi

$$\begin{aligned}
 \langle f \rangle_E &= \frac{\int_{q_-}^{q_+} dq \left[ (m/p_+) f(q, p_+) + (m/p_-) f(q, p_-) \right]}{\int_{q_-}^{q_+} dq \left[ (m/p_+) + (m/p_-) \right]} = \\
 &= \frac{\int_{q_-}^{q_+} dq (m/p_+) f(q, p_+) + \int_{q_+}^{q_-} dq (m/p_-) f(q, p_-)}{\int_{q_-}^{q_+} dq (m/p_+) + \int_{q_+}^{q_-} dq (m/p_-)} = \\
 &= \frac{\oint dq (m/p) f(p, q)}{\oint dq (m/p)} ;
 \end{aligned} \tag{2.43}$$

poiché  $dq = (p/m)dt$  si ha infine

$$\langle f \rangle_E = \frac{\int_0^{\tau} dt f(p(t), q(t))}{\int_0^{\tau} dt} = \langle f \rangle_t . \tag{2.44}$$

In generale in un sistema con  $N$  particelle l'ergodicità non è più garantita: possono esistere cicli diversi con uguale energia, ma diverse medie temporali per le altre grandezze meccaniche. Per generalizzare il risultato a sistemi con molte particelle, cioè trovare una funzione  $\tilde{S}(E, \tilde{V})$  tale che le relazioni (2.35) e (2.37) siano valide, Boltzmann fa l'ipotesi ergodica. Assume che la traiettoria visiti tutta la superficie  $H = E$ , e quindi che la media temporale sia equivalente alla media microcanonica. Il moto periodico del caso unidimensionale è rimpiazzato da moto ergodico sulla superficie a energia costante. Fatta l'ipotesi ergodica, è possibile mostrare un **Teorema di Helmholtz generalizzato**<sup>4</sup> definendo

$$\tilde{S}(E, \tilde{V}) = k \ln \int_{H(\mathbf{q}, \mathbf{p}, \tilde{V}) < E} d\mathbf{q} d\mathbf{p} . \tag{2.45}$$

L'osservazione finale per recuperare la definizione (2.24) è che in uno spazio di dimensione molto grande, come notato nel primo capitolo, il volume di un solido convesso (come quello definito dall'integrale qua sopra) è praticamente tutto concentrato in uno strato sottile al di sotto della superficie esterna: per sistemi macroscopici (2.24) e (2.45) sono equivalenti.

<sup>4</sup> La dimostrazione non si discosta molto da quella del caso unidimensionale, vedi Campisi e Kobe.

## 2.4 Letture consigliate

- G. Gallavotti *Statistical mechanics. A short treatise* (Springer-Verlag, Berlin 1995);
- N. Zanghì *I fondamenti concettuali dell'approccio statistico in fisica*, in *La Natura delle Cose* Ed. V. Allori, M. Dorato, F. Laudisa e N. Zanghì, pag. 139 (Carocci, Roma 2005);
- A.I. Khinchin *Mathematical Foundations of Statistical Mechanics* (Dover Publications, 1960);
- M. Campisi and D. Kobe *Derivation of the Boltzmann principle* Am. J. Phys. **78**, 608 (2010);
- P. Mazur and J. van der Linden *Asymptotic form of the structure function for real systems* J. Math. Phys. **4**, 271 (1963).



Meccanica Statistica Elementare

I fondamenti

Falcioni, M.; Vulpiani, A.

2015, IX, 133 pagg. 9 figg., Hardcover

ISBN: 978-88-470-5652-7